

# Моделирование динамических свойств кристаллов $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

© Б.С. Задохин, Е.В. Солодовник

Хабаровский государственный технический университет,  
680035 Хабаровск, Россия

E-mail: zadokhin@khstu.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2004 г.)

В рамках модели валентно-силового поля рассчитаны дисперсионные зависимости кристаллических решеток  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ , которые определялись по экспериментальным значениям частот в особых точках зоны Бриллюэна и скоростям звука. Приводятся результаты расчета дисперсионной ветви TA-мягкомодового колебания в направлении  $\Gamma$ -X зоны Бриллюэна, а также упругих модулей. Наблюдается хорошее соответствие расчетных величин экспериментальным данным.

Галогениды одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) являются новой группой материалов, в монокристаллическом виде они были синтезированы в 1970 г. чехословацким ученым Ч. Бартой [1]. Внимание исследователей привлекают их уникальные физические свойства. Кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  обладают очень большой упругой анизотропией (при этом скорости поперечной звуковой волны в базисной плоскости являются наименьшими из известных в конденсированной среде и сравнимы со скоростью звука в воздухе): выраженными акустооптическими свойствами, прозрачностью в широком диапазоне, рекордным оптическим двулучепреломлением [2]. Перечисленные свойства имеют важное практическое применение. Кроме того, простая структура кристаллической решетки галогенидов одновалентной ртути позволяет использовать их в качестве модельных объектов при исследованиях общих проблем физики твердого тела.

Сильная анизотропия физических свойств кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  обусловлена особенностями их строения. Кристаллическая решетка галогенидов одновалентной ртути при комнатной температуре состоит из параллельно расположенных линейных четырехатомных цепочек  $-\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}-$  [3]. Молекулы образуют объемноцентрированную решетку пространственной группы  $D_{4h}^{17}$  ( $I4/mmm$ ) с двумя молекулами в элементарной ячейке (рис. 1). Такой решетке соответствует первая зона Бриллюэна, изображенная на рис. 2.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям колебательных спектров галогенидов одновалентной ртути [4–10].

С помощью теории групп проводилась классификация нормальных колебаний кристаллической решетки  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ , определены собственные векторы колебаний в особых точках зоны Бриллюэна (ЗБ), проведен анализ правил отбора для оптических процессов [4].

Основная задача настоящей работы — нахождение параметров потенциальной функции кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ , заданной в рамках модели валентно-силового поля, на основе экспериментальных значений частот в особых

точках ЗБ и скоростей звука в исследуемых кристаллах. В рамках выбранной модели были также рассчитаны упругие модули кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ .

## 1. Математическая модель

Расчет динамических свойств кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  проводился в рамках модели валентно-силового поля. Алгоритм расчета частот и форм оптических колебаний построен на основе метода, предложенного в работе [11].

Собственные частоты и формы колебаний могут быть найдены при решении задачи на собственные значения матриц потенциальной и кинетической энергии  $K$  и  $G$ .

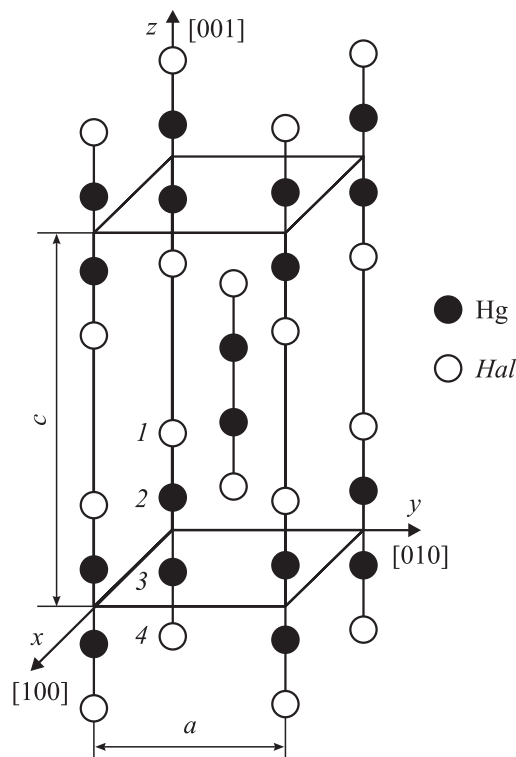
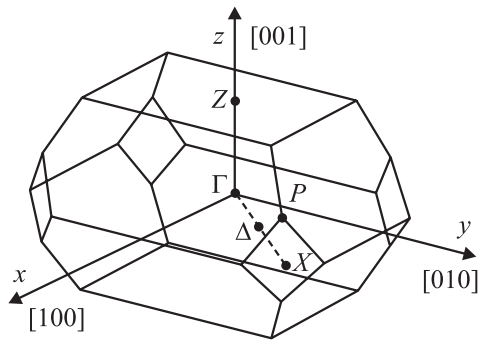


Рис. 1. Кристаллическая решетка галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ ;  $a$  и  $c$  — параметры решетки.



**Рис. 2.** Первая зона Бриллюэна для тетрагональной решетки кристаллов  $Hg_2Hal_2$ .

Элементы матрицы потенциальной энергии являются силовыми постоянными, определяющими взаимодействие атомов в кристалле, а диагональные элементы матрицы кинетической энергии определяются как обратные массы атомов решетки.

Поскольку матрицу  $K$  при используемой модели силового поля рационально строить в естественных координатах, а матрица  $G$  имеет наиболее простой вид в декартовых координатах, рассматриваются обе системы координат. Вводится матрица  $B$ , с помощью которой осуществляется переход от декартовых смещений  $x$  к естественным колебательным координатам  $s$ :  $B = \partial s / \partial x$ .

Учет симметрии кристалла является необходимым этапом решения задачи расчета частот колебаний кристалла. В результате приведения матриц  $G$  и  $K$  к трансляционно-симметричным координатам при помощи матрицы  $T$  получаем матрицы  $G_{TСК}$  и  $K_{TСК}$

$$G_{TСК} = T \cdot G \cdot \tilde{T}^*, \quad (1)$$

$$K_{TСК} = T \cdot \tilde{B}^* \cdot K \cdot B \cdot \tilde{T}^*. \quad (2)$$

Определение частот и форм колебания осуществляется путем диагонализации матриц  $G_{TСК}$  и  $K_{TСК}$ , заданных в трансляционно-симметричных координатах,

$$\tilde{L}^* \cdot G_{TСК} \cdot L = I, \quad (3)$$

$$\tilde{L}^* F_{TСК} \cdot L = \Lambda, \quad (4)$$

где  $I$  — единичная матрица. Полученная таким образом матрица  $\Lambda$  содержит квадраты частот колебаний ( $\nu^2 = \lambda$ ). Матрица  $L$  является также матрицей форм колебаний.

В рамках модели валентно-силового поля был проведен расчет упругих постоянных решетки. Значения упругих постоянных рассчитывались согласно [12].

## 2. Схема расчета

Частоты и формы колебаний кристаллов  $Hg_2Hal_2$  для различных значений волнового вектора находятся из уравнений (3) и (4). Для нахождения силовых по-

стоянных решалась обратная задача. Расчет силовых постоянных для кристаллов  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2Br_2$ ,  $Hg_2I_2$  проводился с помощью математического пакета „Mathcad 7.0“ и программы „Project“ таким образом, чтобы получить наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных значений частот колебательного спектра в  $\Gamma$ -,  $X$ -,  $P$ -,  $Z$ -,  $\Delta$ -точках ЗБ и скоростей упругих волн. Экспериментальные значения частот, скоростей звука, упругих модулей получены в [4–10,13]. При построении координатных базисов дополнительно использовались программы CRYME [14].

Численный расчет силовых постоянных проводится следующим образом.

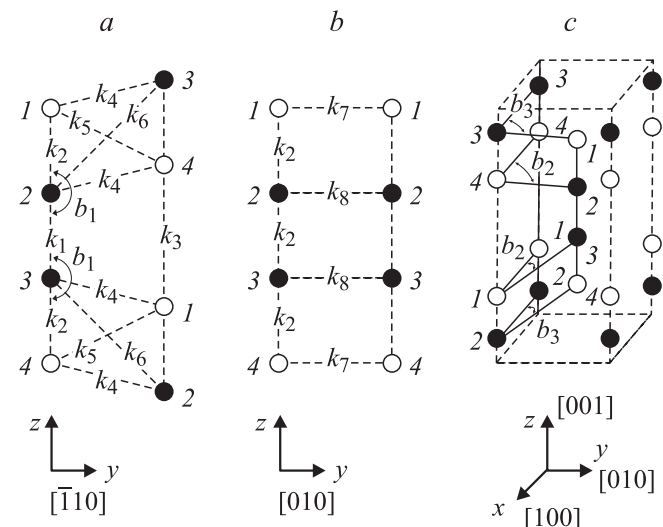
1) Формируются матрицы  $G, B, T$ :  $G$  — диагональная матрица обратных масс, строится в базисе декартовых координат размерностью  $3NM \times 3NM$  ( $N$  — число атомов в примитивной ячейке,  $M$  — число примитивных ячеек);  $B$  — матрица перехода от смещений атомов к естественным колебательным координатам размерностью  $S \times 3NM$  ( $S$  — число естественных координат);  $T$  — трансляционная матрица размерностью  $3N \times 3NM$ .

2) Задается исходный набор силовых постоянных, из которых формируется матрица  $K$  размерностью  $S \times S$ .

3) Определение частот, форм колебаний, скоростей упругих волн осуществляется с помощью формул (1)–(4). Данная процедура позволяет рассчитать значения частот и форм колебаний в различных точках ЗБ.

4) Значения расчетных величин сравниваются с экспериментальными данными. Элементы матрицы  $K$  подбираются путем итераций для получения наилучшего согласования экспериментальных и расчетных данных.

Для определения дисперсионных зависимостей колебательного спектра кристаллов галогенидов одновалентной ртути были введены следующие силовые постоянные (СП):  $k_1$ – $k_8$ , соответствующие диагональным двухцентровым взаимодействиям,  $b_1$ – $b_3$  — диагональным



**Рис. 3.** Силовые постоянные кристаллической решетки  $Hg_2Hal_2$ .

Таблица 1. Силовые постоянные для кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  при нормальном давлении

СП	Связи	$\text{Hal} = \text{Cl}$		$\text{Hal} = \text{Br}$		$\text{Hal} = \text{I}$	
		длины связей*	значения СП**	длины связей*	значения СП**	длины связей*	значения СП**
$k_1$	Hg2–Hg3	2.52	1.9	2.57	1.6	2.69	1.3
$k_2$	Hg2–Hal1	2.51	1.15	2.56	1.10	2.68	1.02
	Hg3–Hal4	2.51	1.15	2.56	1.10	2.68	1.02
$k_3$	Hal1–Hal4	3.37	0.008	3.43	0.05	3.55	0.10
$k_4$	Hg2–Hal4	3.1927	0.010	3.3266	0.018	3.5060	0.030
	Hg3–Hal1	3.1927	0.010	3.3266	0.018	3.5060	0.030
$k_5$	Hal1–Hal4	3.7895	0.002	3.9266	0.002	4.1460	0.001
$k_6$	Hg2–Hg3	4.3159	0.17	4.4521	0.13	4.6760	0.10
$k_7$	Hal1–Hal1	4.475	0.00070	4.665	0.00040	4.920	0.00035
	Hal4–Hal4	4.475	0.00070	4.665	0.00040	4.920	0.00035
$k_8$	Hg2–Hg2	4.475	0.00070	4.665	0.00040	4.920	0.00035
	Hg3–Hg3	4.475	0.00070	4.665	0.00040	4.920	0.00035
$h_1$	$k_4-k_7$	–	0.0035	–	0.0025	–	0.0017
$h_2$	$k_4-k_8$	–	0.0035	–	0.0025	–	0.0017
$b_1$	Hal1–Hg2–Hg3	180°	8.5	180°	4.3	180°	3.1
	Hg2–Hg3–Hal4	180°	8.5	180°	4.3	180°	3.1
$b_2$	Hal1–Hal1–Hg3	45.53°	0.09	45.50°	0.07	45.46°	0.07
	Hal4–Hal4–Hg2	45.53°	0.09	45.50°	0.07	45.46°	0.07
$b_3$	Hg2–Hg2–Hal4	45.53°	0.09	45.50°	0.07	45.46°	0.07
	Hg3–Hg3–Hal1	45.53°	0.09	45.50°	0.07	45.46°	0.07

\* Длины валентных связей приведены в Å.

\*\* Значения силовых постоянных приведены в следующих единицах:  $k_1-k_8, h_1-h_2$  — в  $10^5$  dyn/cm;  $b_1-b_3$  — в  $10^{-12}$  dyn/cm.

трехцентровым взаимодействиям,  $h_1-h_2$  — недиагональным многоцентровым взаимодействиям.

СП  $k_1-k_3$  описывают двухатомные взаимодействия вдоль цепочек; СП  $k_4-k_6$  описывают ближайшие взаимодействия в плоскости (110); СП  $b_1$  описывает взаимодействия в линейных углах Hal1–Hg2–Hg3 и Hg2–Hg3–Hal4 (рис. 3, a); СП  $k_7$  и  $k_8$  описывают взаимодействия атомов Hal–Hal и Hg–Hg в направлении [010] (рис. 3, b); СП  $b_2$  описывает угловые взаимодействия Hal1–Hal1–Hg3, Hal4–Hal4–Hg2,  $b_3$  — угловые взаимодействия Hg2–Hg2–Hal4, Hg3–Hg3–Hal1 (рис. 3, c); недиагональная СП  $h_1$  описывает взаимодействия связей Hal1–Hal1 и Hal1–Hg3, Hal4–Hal4 и Hal4–Hg2, СП  $h_2$  — взаимодействия связей Hg2–Hg2 и Hg2–Hal4, Hg3–Hg3 и Hg3–Hal1, имеющих общий атом.

### 3. Результаты расчета

Значения силовых постоянных, позволяющих получить наилучшее приближение расчетных данных к экспериментальным для кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , приведены в табл. 1. Получено достаточно хорошее

соответствие расчетных величин экспериментальным данным по частотам (табл. 2), скоростям звука (табл. 3) и упругим модулям (табл. 4). Были также рассчитаны дисперсионные зависимости кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ .

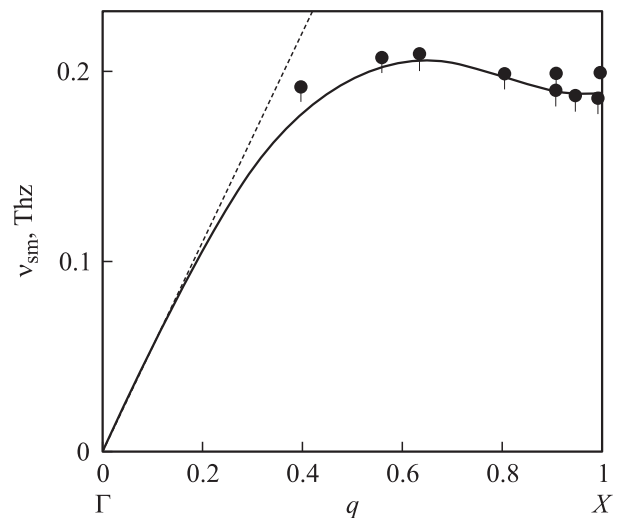


Рис. 4. Зависимость частоты мягкомодового колебания  $\nu_{sm}$  от волнового вектора  $q$  в направлении (Г-Х) в кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

**Таблица 2.** Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот колебательного спектра тетрагональной фазы  $Hg_2Hal_2$  в особых точках 3Б ( $cm^{-1}$ )

Частоты спектра	$Hg_2Cl_2$		$Hg_2Br_2$		$Hg_2I_2$	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
	Г-точка 3Б					
$\nu_1(E_g)$	40	48	36	40	30	35
$\nu_2(E_g)$	137	1337	91	91	74	75
$\nu_5-\nu_6(E_u^{LO-TO})$	75	94	66	55	48	47
$\nu_3(A_{1g})$	167	167	135	129	113	105
$\nu_4(A_{1g})$	275	274	221	223	192	197
$\nu_7(A_{2u}^{LO-TO})$	254	256	197	183	150	149
X-точка 3Б						
$\nu_1(B_{2g})$	45.5	51	40.5	41	—	36
$\nu_2(B_{2g})$	148	137	—	92	—	76
$\nu_5(B_{3u})$	72	96	52	58	—	37
$\nu_6(B_{2u})$	144	95	97	56	—	48
$\nu_3(A_g)$	163	163	133	127	—	104
$\nu_4(A_g)$	288	273	225	220	—	194
$\nu_7(B_{1u})$	265	256	176	184	—	151
$TA_1(B_{3u})$	6.3	6.335	—	4.4	—	3.8
$TA_2(B_{1u})$	39	47	35	38	—	30
P-точка 3Б						
$TA_1(E)$	12.5	14.5	—	—	—	—
Z-точка 3Б						
$TA_1(E_u)$	25	17.8	—	—	—	—
Δ-точка 3Б						
$TA_1(B_1)$	6.5	6.5	—	—	—	—

**Таблица 3.** Сравнение расчетных и экспериментальных значений скоростей звука  $Hg_2Hal_2$  ( $10^5$  cm/sec)

Скорость звука	$Hg_2Cl_2$		$Hg_2Br_2$		$Hg_2I_2$	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
$\nu_{[001]}^{001}$	3.343	3.384	3.487	3.484	3.725	3.678
$\nu_{[110]}^{110}$	2.054	2.011	1.914	1.801	1.790	1.736
$\nu_{[110]}^{110}$	0.347	0.348	0.282	0.283	0.253	0.253
$\nu_{[100]}^{100}$	1.622	1.6279	1.487	1.448	1.361	1.351
$\nu_{[010]}^{100}$	1.305	1.261	1.249	1.188	1.204	1.176
$\nu_{[001]}^{100}$	1.084	0.905	1.008	0.860	0.871	0.946

**Таблица 4.** Сравнение расчетных и экспериментальных значений упругих модулей  $Hg_2Hal_2$  ( $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>)

Упругие модули	$Hg_2Cl_2$		$Hg_2Br_2$		$Hg_2I_2$	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
$C_{11}$	18.92	19.03	16.16	15.3	14.26	14.05
$C_{33}$	80.37	82.20	88.85	88.7	104.11	104.16
$C_{44}$	8.46	5.88	7.45	5.40	5.84	6.89
$C_{66}$	12.25	1140	11.19	10.30	11.17	10.65
$C_{12}$	17.12	18.16	15.00	14.7	13.28	13.56
$C_{13}$	15.63	23.70	18.88	17.20	24.06	15.00

На рис. 4 показана дисперсионная ветвь ( $TA_1$ ) низкочастотного поперечного акустического колебания в направлении [110], рассчитанного для кристалла  $Hg_2Cl_2$ . Темными кружками обозначены частоты, полученные по данным неупругого рассеяния нейтронов [15]. Штриховая линия построена по экспериментальным значениям скорости звука из работы [16]. Сплошная линия показывает результаты расчета.

Значения СП  $k_1, k_2, b_1$ , соответствующие внутримолекулярным взаимодействиям, значительно превышают остальные СП, что отвечает ковалентному характеру внутримолекулярной связи и слабым взаимодействиям между молекулами [17]. СП  $k_6$ , соответствующая двухатомным взаимодействиям Hg–Hg в плоскости (110), оказалась на один-два порядка больше СП  $k_4-k_5$ . Это можно объяснить тем, что одной из особенностей галогенидов одновалентной ртути является редко встречающаяся стабильная связь Hg–Hg. СП  $k_7, k_8, b_2, b_3, h_1, h_2$  главным образом влияют на акустические колебания в плоскости (001). Наличие недиагональных СП  $h_1$  и  $h_2$  указывает на взаимное влияние связей  $Hal1-Hal1$  и  $Hal1-Hg3, Hal4-Hal4$  и  $Hal4-Hg2, Hg2-Hg2$  и  $Hg2-Hal4, Hg3-Hg3$  и  $Hg3-Hal1$ .

## Список литературы

- [1] C. Barta. *Crystal and Technic* **5**, 4, 541 (1970).
- [2] *Proceeding of the Second International Symposium on Univalent Mercury Halides*. Trutnov. ČSSR (1989). 265 p.
- [3] R.J. Naveur. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2113 (1926).
- [4] Б.С. Задохин, А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **29**, 1, 187 (1987).
- [5] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **20**, 12, 3724 (1978).
- [6] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков, Д.В. Нахабцев. *Оптика и спектроскопия* **55**, 3, 580 (1983).
- [7] J. Petzelt, M. Matyas, J. Kroupa, C. Barta. *Czech. J. Phys. B* **28**, 357 (1978).
- [8] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **15**, 9, 2835 (1973).
- [9] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Ю.Ф. Марков. *Оптика и спектроскопия* **37**, 1, 95 (1974).
- [10] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин. *ЖЭТФ* **70**, 4, 1429 (1976).
- [11] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. *Колебательные спектры сложных окислов*. Наука, Л. (1975). 295 с.
- [12] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Под ред. Б.Я. Мойжеса. Физматгиз, М. (1963). 312 с.
- [13] И.М. Сильвестрова, Ч. Барта, Г.Ф. Добржанский, Л.М. Беляев, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **20**, 2, 359 (1975).
- [14] М.Б. Смирнов. *Оптика и спектроскопия* **65**, 311 (1988).
- [15] J.P. Benoit, G. Nauret, J. Lefebvre. *J. Phys. (Paris)* **43**, 4, 641 (1982).
- [16] И.М. Сильвестрова, Ч. Барта, Г.Ф. Добржанский, Л.М. Беляев, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **20**, 2, 359 (1975).
- [17] D.A. Kleier, W.R. Wadt. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 23, 6909 (1980).